原油中の軽質留分などの分析用高性能プラフラクショネータ

アプリケーション

HPI

著者

Roger L Firor
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

概要

中間点圧力制御を使用したキャピラリカラム用プレカラムバックフラッシュシステムについて説明します。Agilent 7890A GC システムの Aux EPC チャンネルで制御されるキャピラリ・フロー・テクノロジー (CFT) のラインアップの一つであるパージ付きユニオンを使用すると、中間点バックフラッシュが可能になります。ここで説明するアプリケーションは、C4 ～ C12 の高分離を要求する原油のプレフラクションです。バックフラッシュの概念を示すために、Polywax 500 を使用した一般的なバックフラッシュメソッドをご紹介します。

Agilent Technologies

はじめに

ガスクロマトグラフィにおけるバックフラッシュの概念は、40 年以上にわたり、多くの石油化学およびガス分析アプリケーションで使われていました。多くの場合、機械式バルブに接続されたパックドプレカラムまたはマイクロパックドプレカラムが使用されます。さらに、プレカラムをベントまでバックフラッシュしながら、パックドカラムまたはキャピラリカラムで分析をおこないます。現在では、プレカラムバックフラッシュは、標準のスプリット/スプリットレス注入口またはマルチモード注入口 (MMI) を使用して、キャピラリカラムのみのシステムでも実現できるようになりました。測定対象化合物の後に不要成分が溶出する (または、場合によっては溶出してこない) アプリケーションには、バックフラッシュの使用が非常に効果的です。

石油産業のプロセスエンジニアおよびケミストは、多くの場合に、幅広い沸点を持つ原料などの軽質留分を詳細に分析する必要があります。GC は石油および石油化学サンプルに使用される分離メソッドですが、実際には、特定のキャピラリカラムで適応できる沸点範囲または最大炭素数に関して限度があります。多くの石油物質には、決して溶出できない高沸点成分が含まれています。高沸点化合物をカラムから溶出するのに 60 分以上かかる場合もあるため、分析時間が問題になる場合があります。現在は、原油などの幅広い石油成分の分析を簡単に最適化して、必要な留分に対してのみ高分離にかつ時間短縮で測定ができるようになりました。

原油の分析は優れた例の一つです。C4 ～ C12 留分における炭化水素の詳細分析データは、製品の最適な精製方法を探しているプロセスエンジニアにとって重要な情報です。原油の価値を判断する上でも重要なものになります。通常、プレフラクショネータまたはプレカラムバックフラッシュ付き GC の 構成は、特殊な注入口を必要とするパックドプレカラムおよび機械式バルブがベースになります。これらのシステムでは、メンテナンスを頻繁に行う必要があります。また、温度制御が不十分である場合があり、高分離測定には最適ではありません。アジレントでは、シンプルなオーブン内キャピラリ・フロー・テクノロジー (CFT) のラインアップであるパージ付きユニオン (P/N G3186-60580) をベースにした独自のソリューションを提供しています。このソリューションでは Agilent7890A GC に、MMI、Aux モジュール、および 水素炎イオン化検出器 (FID) が搭載されています。この構成は、MSD を含むすべての GC 検出器とも互換性があります。

実験

基本システムの構成図を図 1 に示します。MMI の温度プログラムされたスプリットモードで使用して、バックフラッシュ中にライナをクリーニングする一方、AUX チャンネルにより分析カラム流量を制御します。注入は、自動サンプル前処理 (溶媒の混合、希釈、および加熱) が対応できる 7693A オートサンプラ (インジェクタタワーおよびトレイ) を使用します。

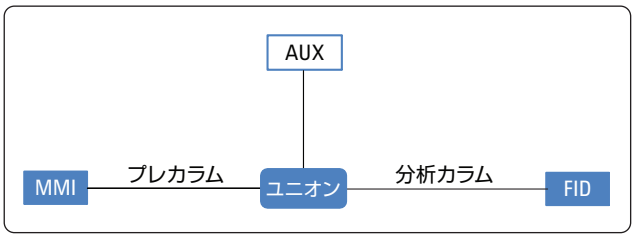

図 1. パージ付きユニオンを用いたプレカラムバックフラッシュ構成

原油中の C4 ～ C12/C13 の測定条件

サンプル:	各種原油
注入口:	マルチモード注入口、250:1 スプリット
注入口温度プログラム:	250 °C (0.3 分) ～200 °C/min～ 425 °C (60 分)
オーブン温度プログラム:	35 °C (10 分) ～ 1 °C/min ～160 °C (1 分) ～15 °C/min ～ 240 °C
カラム 1:	2 m (長さ) × 0.32 mm (内径) 不活性処理されたリテンションギャップ
カラム 1 流量:	定流量モード 0.9 mL/min
カラム 2:	100 m (長さ) x 0.25 mm (内径)、0.5 µm (膜厚) DB-Petro
カラム 2 流量:	定流量モード 1.2 mL/min
C12 溶出後の バックフラッシュ時間:	約 1.3 分

幅広い沸点範囲の汎用メソッド用測定条件

サンプル:	Polywax 500
注入口:	MMI、10:1 スプリット
注入口温度プログラム:	350 °C (0 分) ～ 200 °C/min～425 °C (20 分)
オーブン温度プログラム:	50 °C (0 分) ～ 15 °C/min ～355 °C (5 分)
カラム 1:	1 m (長さ) × 0.53 mm (内径) 不活性処理されたリテンションギャップ
カラム 1 流量:	9 mL/min
カラム 2:	5 m (長さ) x 0.53 mm (内径)、0.15 µm (膜厚) DB-HT
カラム 2 流量:	12 mL/min
バックフラッシュ時間:	任意

プレカラムバックフラッシュの手順は、Polywax 500 (PW 500) などの沸点範囲の広いサンプルを使用して特定の炭素数でバックフラッシュのタイミングを確認します。プレカラムおよび分析カラムの PW500 分析の設定画面をそれぞれ図 2A および 2B に示します。バックフラッシュのタイミングは、プレカラムの注入口 (この例では MMI) で急速圧力降下をすることで開始されます。予め、カラムの注入口および出口ソースを定義することが重要になります。プレカラムの注入口は MMI で、出口は Aux チャンネルです。分析カラムについては、注入口が Aux で出口が FID になります。

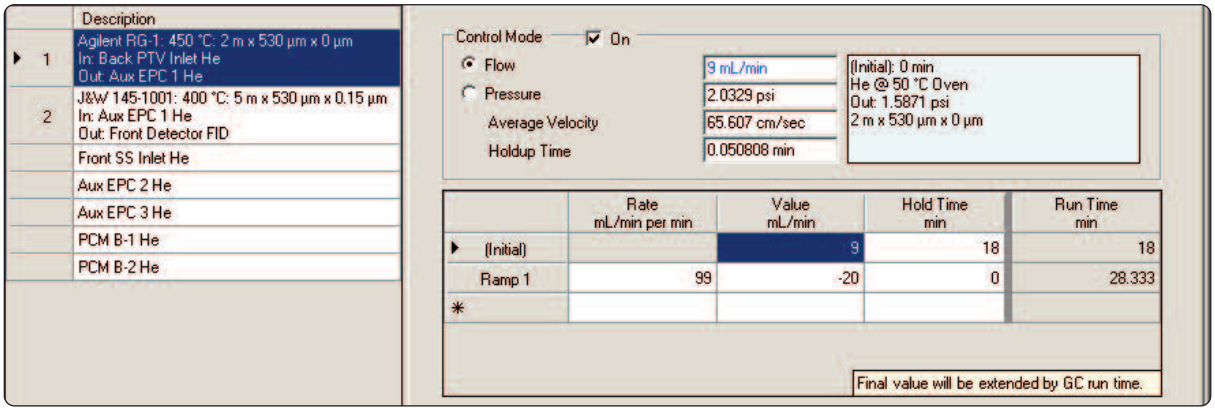

図 2A. プレカラムの流量。この例では、バックフラッシュは 18 分より開始されます

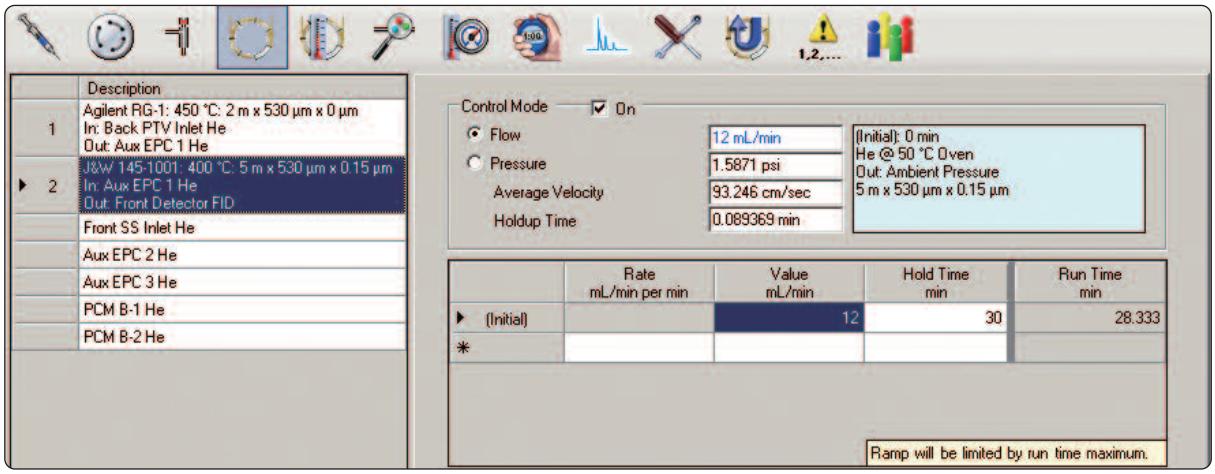

図 2B. 12 mL/min に設定された分析カラム流量

バックフラッシュ時間によっては、分析カラムで最後に溶出された炭化水素の一部のみ移送されていることに注意してください。これは、個々の化合物がプレカラム上では、完全分離をしていないためです。通常はバックフラッシュ時間を微調整して、最適なバックフラッシュ時間を設定します(図 3)。

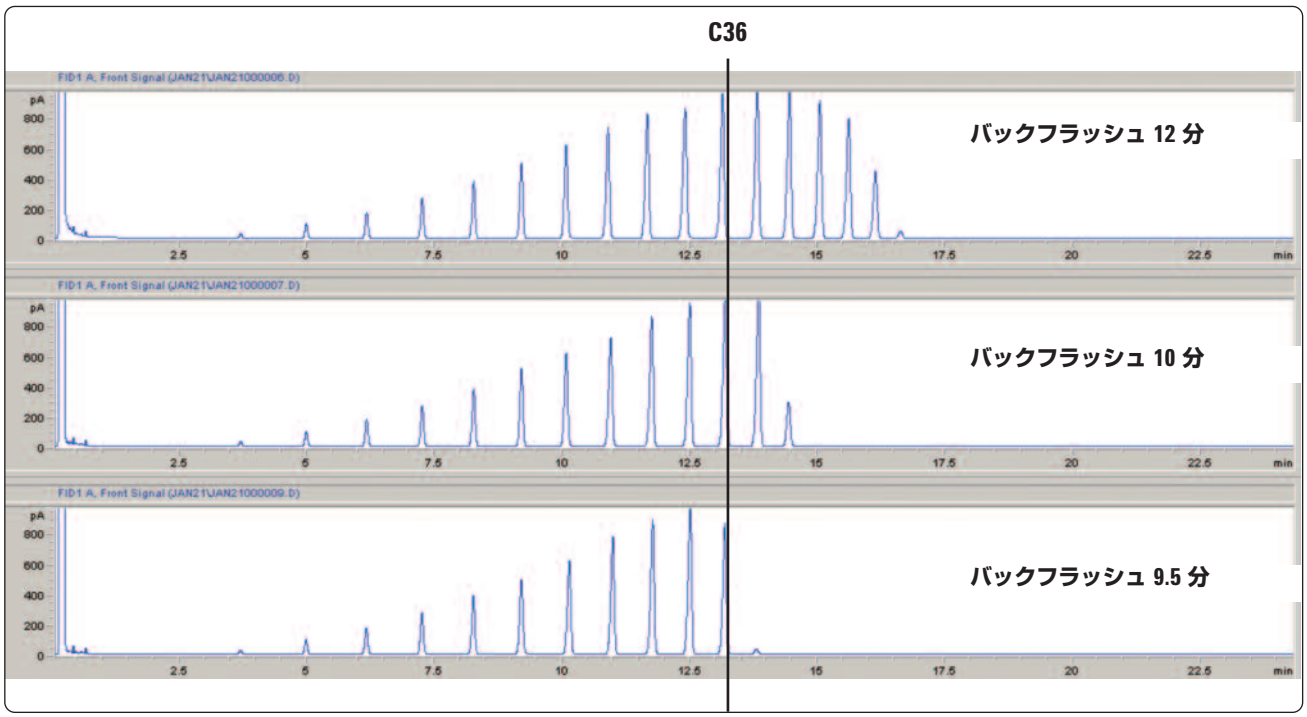

図 3. 3 つのバックフラッシュ時間での Polywax 500 クロマトグラム

図 4A と 4B に示すように、バックフラッシュ時間と炭素数の関係をプロットします。多項式曲線は、最適にフィットしますが (図 4A)、直線回帰でも目的の炭素数での適切なバックフラッシュ時間を予測することができます (図 4B)。

BF 時間 = (炭素数 – 5.56)/3.68

という等式を使用すると、ここで示すカラムと条件について理想的なバックフラッシュ時間に非常に近くなります。パラメータを変更するには新しい等式が必要です。新しいアプリケーションを開発する場合、適切なテスト混合物質を使用して炭素数とバックフラッシュ時間の関係を確立します。3 ～ 4 ポイントあれば十分です。高速メソッド最適化条件の検討は、ChemStation シーケンスを使用して簡単に行うことができます。

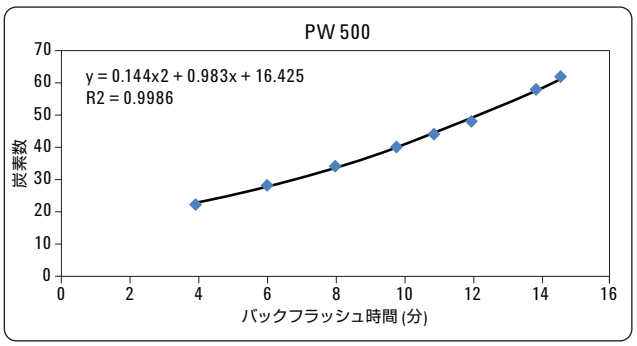

図 4A. 多項式フィット

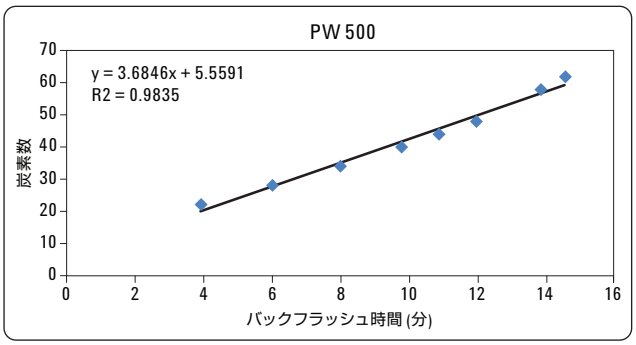

図 4B. 直線回帰

考察

原油分析を例として、システムでの設定値とその結果を示します。通常、プレカラムは不活性処理された短いフューズドシリカを使用し、分析カラムは、そのアプリケーションに十分な分離能力を有するカラムが選択されます。原油分析で使用されるカラムは、プレカラムが 2 m × 0.32 mm の不活性化されたリテンションギャップ、分析カラムが 100 m × 0.25 mm × 0.50 µm DB-PETRO です。特定のアプリケーション用にシステムをカスタマイズするには、プレカラムと分析カラムの選択肢がいろいろあります。カラムと条件を選択する際には、注入口と Aux の間の圧力差に注意し、安定した動作を確認する必要があります。0.1 psig 未満の差異は避ける必要があります。

システムの設定を開始するには、最初に EPC チャンネルをゼロにする必要があります。MMI 圧力と Aux 圧力の差が 0.1 psig より小さい可能性があるため、この処理が必要です。これを図 5 に示します。ここでは、GC 圧力/流量カリキュレータ ソフトウェアを使用して、原油中の留分システムの流量を決定しています。このソフトウェアは、Agilent のホームページからダウンロードできます。[1]

次に、"QuickSwap" PID 定数を Aux チャンネルにアップロードする必要があります。この操作は、7890A 用の LMD アップデートユーティリティツールで行います。Aux チャンネルで制御される分析カラムの流量または圧力を最初に設定してから、MMI で制御されるプレカラムの流量または圧力を設定します。通常、プレカラム流量は分析カラム流量の 70% ～ 85% に設定します。

バックフラッシュ時間の微調整は、C5 ～ C17 の炭化水素の混合物質 (P/N 5080-8769) を使用して異なるバックフラッシュ時間で複数のメソッドのシーケンスを実行することにより簡単に実行できます。特定の炭化水素は、液相のないプレカラムからは、分析カラムよりも低い温度で溶出します。厳密にどれだけ低い温度で溶出するかは、分析カラムの相比に大きく依存します。したがって、比較的速いバックフラッシュ時間から開始し、徐々に時間を増やしていき、目的の沸点範囲すべてが分離のための分析カラムに入るようにすることが大切です。図 6 に示すように、C13 ピークの面積は、バックフラッシュ時間が長くなるにつれて大きくなります。最終目的のバックフラッシュ時間は、面積が一定 (BF = 1.30 分) になった後になります。

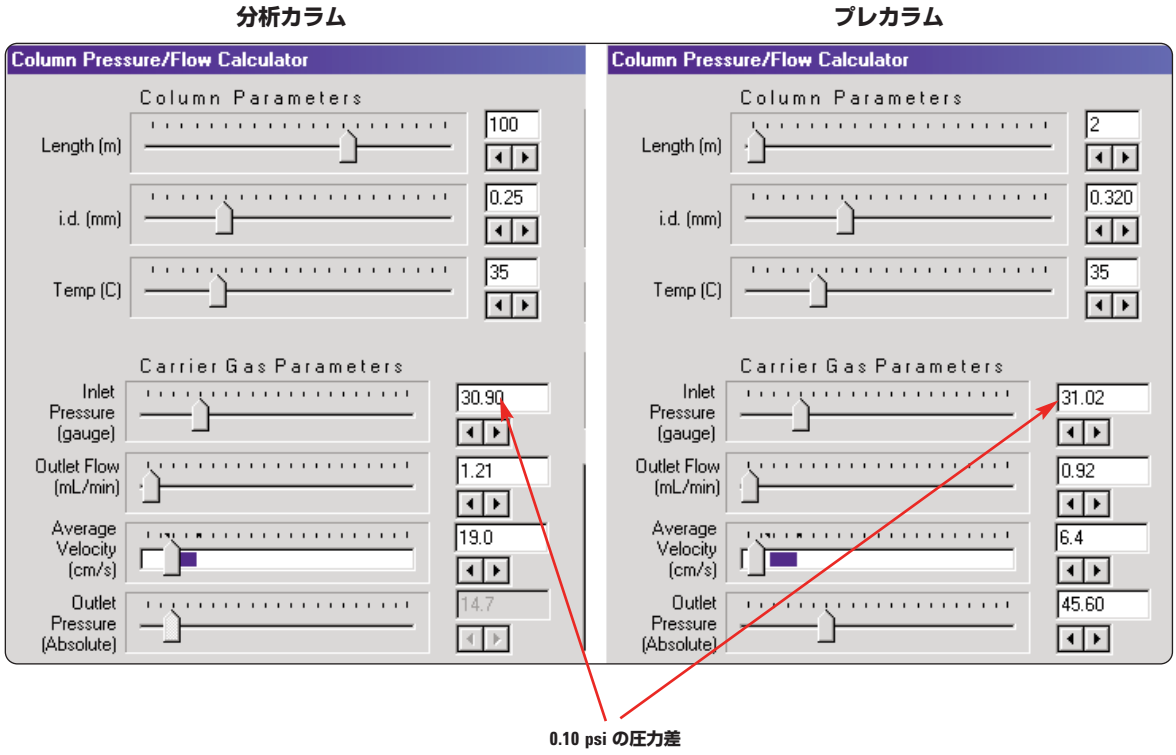

図 5. 分析カラム (左領域) とプレカラム (右領域) の圧力および流量設定

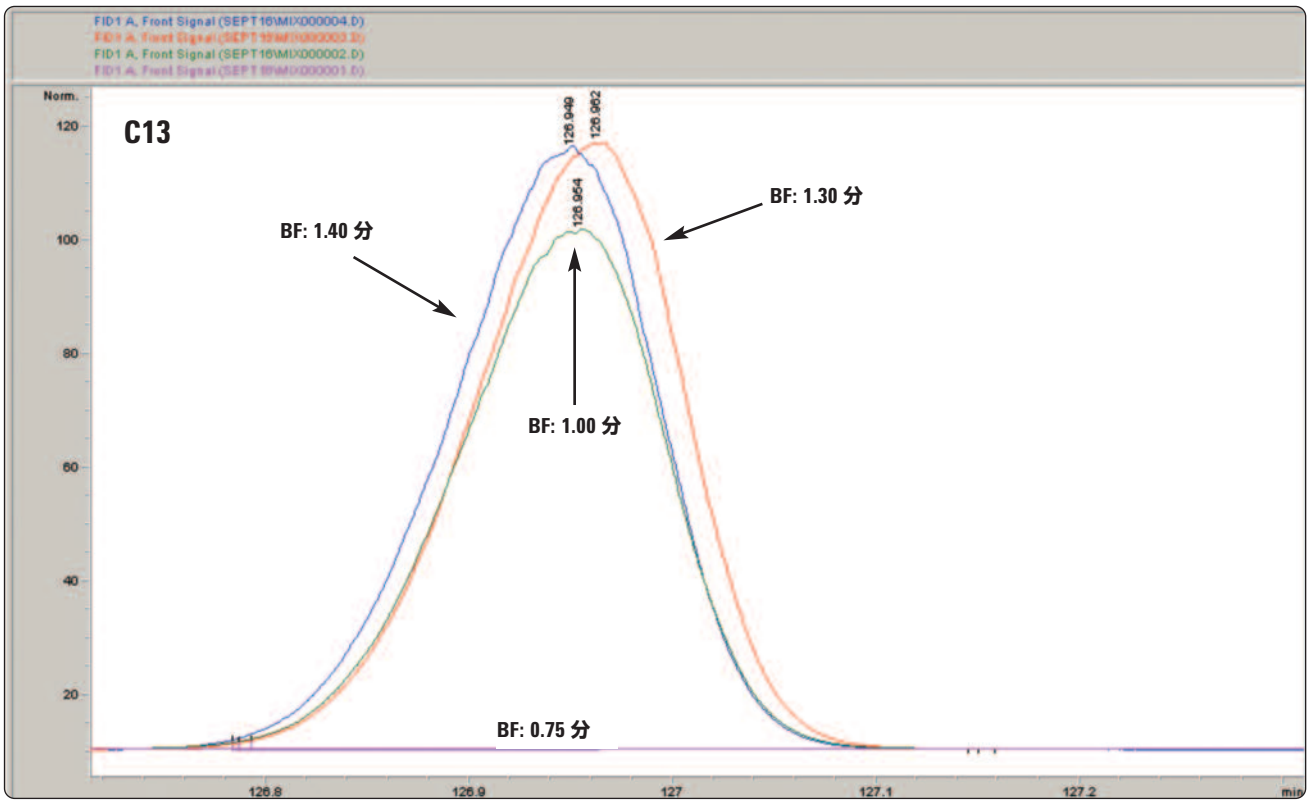

図 6. C13 ピークでの転送を終了するためのバックフラッシュ時間の微調整。ベースラインでのトレース: BF = 0.75 分、100 pa の高さでのピーク: BF = 1.00 分、117 pa でのピーク: BF = 1.3 分および 1.4 分

バックフラッシュで分析カラムを簡単に保護

バックフラッシュを行わないと、100 m カラムが原油サンプルに汚染され、劣化の原因になります。C12 が 100 m カラムに入った後でプレカラムのバックフラッシュを実行するようにシステムを設定すると、MMI のスプリットベントで原油の重質留分をバックフラッシュしながら、高分離に測定ができます。また、MMI では、バックフラッシュ中の注入口ライナのクリーニングを補助するように 425 °C にプログラムされています。ガラスウール入りのシングルテーパライナが使用されます (Agilent P/N 5183-4647)。プレカラムと分析カラムの設定条件を示す ChemStation 画面をそれぞれ図 7A および 7B に示します。

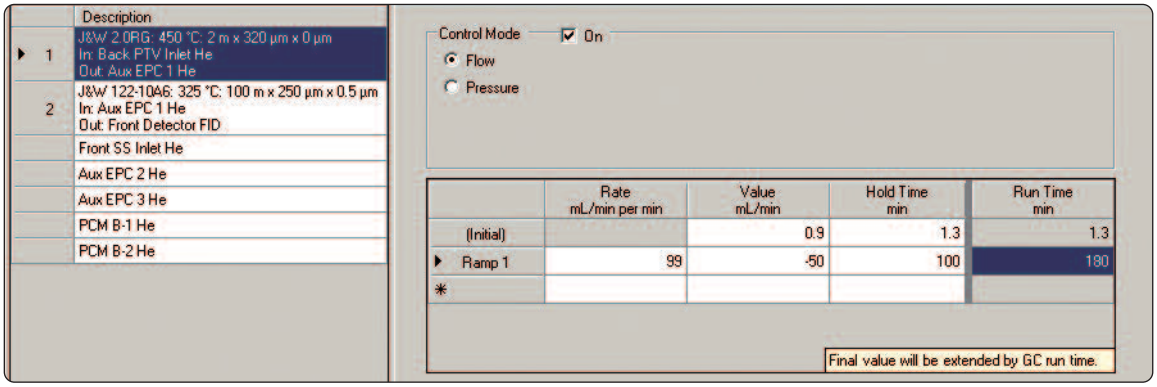

図 7A. 1.3 分でバックフラッシュするように設定されたプレカラム

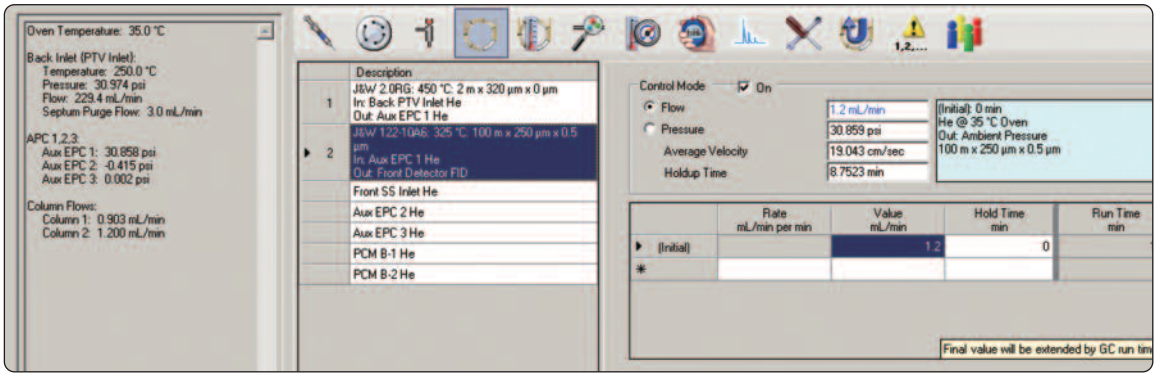

図 7B. バックフラッシュおよびカラム流量を示す ChemStation の画面

プレカラム流量 (0.9 mL/min) は、分析カラム流量の約 80% に設定されていることに注目してください。これは、メソッド開発に適した設定値です。圧力または流量について、両方のカラムに同じ制御モードを設定する必要があります。使用されている条件下では、バックフラッシュ時間を 1.3 分に設定することで、C12 までが分析カラムに入ります。分析カラムと同じ内径のカラムの代わりに内径 0.32 mm のプレカラムを使用するのは、単にサンプル容量が大きくなり、ピークのゆがみが少ないからです。ピーク容量は、液相のないリテンションギャップの表面積に主に依存します。

C12 までで分留された 4 種の原油分析例を図 8 に示します。その結果として得られる詳細な C4-C12 炭化水素分析によって、プロセスケミストが最適な精製方法を開発するのに役立つ貴重な情報が得られます。このシステムを DHA ソフトウェアと組み合わせることにより、包括的なピーク同定を実現できます。情報を原油の模擬蒸留 (SIMDIS) と組み合わせて、完全な GC サンプル特性解析を行うこともできます。

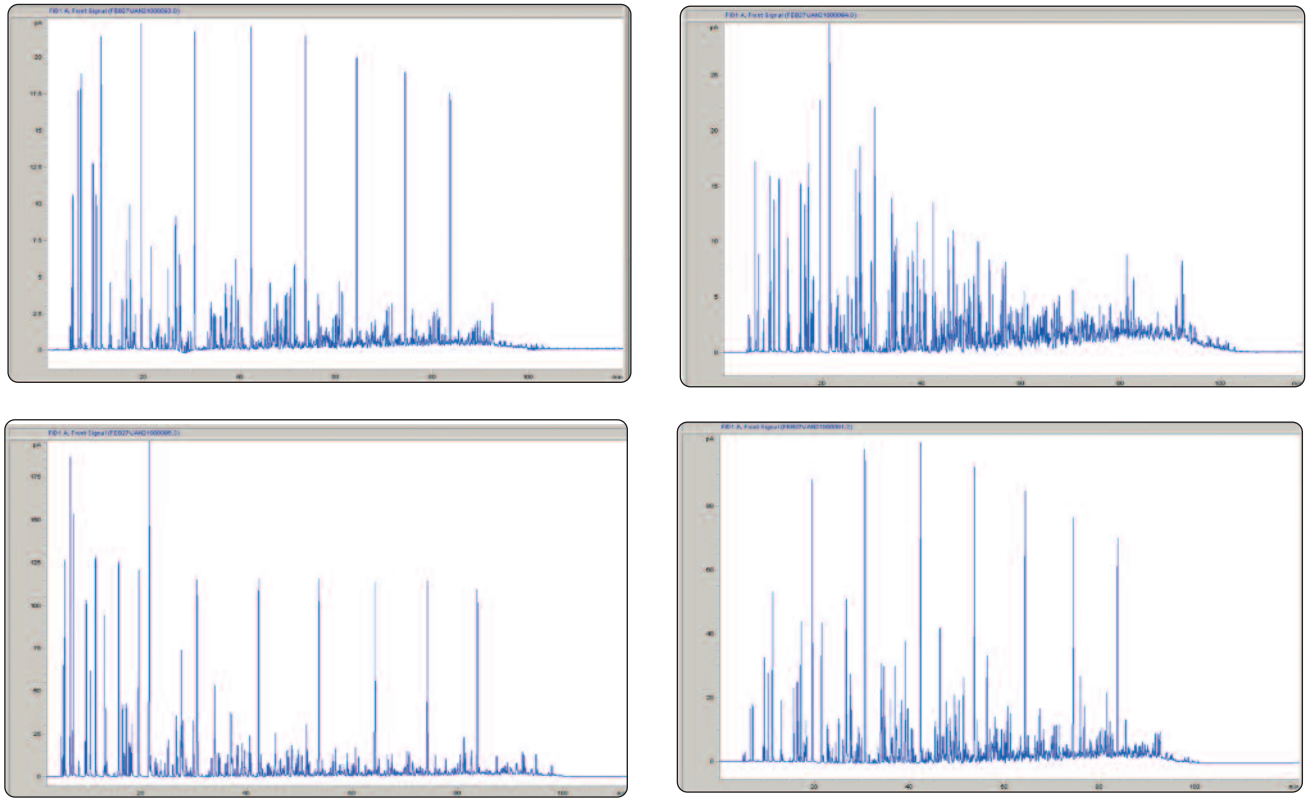

図 8. 異なる地域からの 4 種の原油。C12 と C13 の間でバックフラッシュされています

重質成分のコンタミネーションの影響がない バックフラッシュ機能

図 9 に、12 回の連続する原油の注入と、DB-Petro カラムでの C4 ～ C12 留分の分析を示します。リテンションタイムの再現性は 0.002 分以内で、ベースラインは残留物質の影響がないことを示しています。これは、各分析のバックフラッシュがクリーンで完全であることを示しています。通常は、約 50 ～ 75 回の原油注入後にライナを変更します。

図 9. C12 と C13 の間でバックフラッシュされた原油の 12 回の分析の重ね書き

結論

カラムや検出器を汚染する可能性のあるサンプルでも、このシステムを用いることで広い分子量範囲の様々なサンプルを良好に GC 分析することができます。中間点圧力制御により、分析中にプレカラムを用いてバックフラッシュしながら、目的の流量で分析カラムで測定ができます。さらに、液相のないプレカラムを使用すると、目的の化合物が低温で分析カラムへ移送されます。これは、より重質成分をより高速にバックフラッシュできるという利点もあります。ただし、液相のあるプレカラムを使用することもでき、アプリケーションによっては薄い液相のプレカラムを使用する方が有利な場合があります。保持時間も安定し、カラムの寿命が延びます。プレカラムと分析カラムの様々な組み合わせにより、測定時間の節約または分析カラムに導入したくない重質成分からカラムを保護しつつ、特定の軽質成分を分離する必要のある GC アプリケーションにほぼ対処できます。アプリケーション例として、燃料やバイオディーゼル中の添加剤の分析などがあります。

バックフラッシュ中に検出器へのキャリアガス流量が高くならないため、質量分析計 (MSD) を使用することも可能です。通常、分析カラムは分離能が高くバックフラッシュ中のカラム流量が低いため、ほとんどの場合、油拡散ポンプのシステムでも使用することもできます。

正確で安定した電子式圧力/流量制御 (EPC) を備えた Agilent 7890A GC システムでは、さまざまなカラム長、液相、および内径での中間点バックフラッシュが可能です。リークのない接続と優れた不活性を実現し、低デッドボリュームに設計された CFT パージ付きユニオンは､シングルカラムシステムと同等のクロマトグラフィ性能を実現します。

参考文献

1. Flow Calculator sofware: www.agilent. com/chem/flow-calculator

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2009
Printed in Japan
December 23, 2009
5990-5070JAJP

Agilent Technologies